Über einige
Derivate des Äthylbenzols.

Inaugural-Dissertation

einer

hohen philosophischen Fakultät

der

Universität Rostock

zwecks Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt

von

Leo Sempotowski

aus Posen.

Rostock.

Universitäts-Buchdruckerei von Adler's Erben.

1889.

Referent: Dr. Töhl.

Seinen teuren verstorbenen Eltern

in Liebe und Dankbarkeit

gewidmet

vom Verfasser.

Die Kenntnis der Derivate des Äthylbenzols beschränkt sich auf nur wenige Körper, deren Konstitution vielfach noch nicht mit Sicherheit ermittelt ist. Ich erinnere hier nur an die Sulfonsäuren, die Phenole des Äthylbenzols u. a. Daher stellte ich mir die Aufgabe, dem Rate des Herrn Prof. Dr. Jacobsen folgend, die Kenntnis der wichtigeren Derivate zu erweitern und ihre Konstitution sicher festzustellen.

Darstellung des Äthylbenzols.

Um das als Ausgangsmaterial für die Untersuchungen dienende Äthylbenzol darzustellen, benutzte ich die von Friedel und Crafts angegebene Synthese, jedoch mit der Modifikation, dass anstatt Äthylchlorid, Äthylbromid angewandt wurde. Durch die Benutzung des flüssigen, bei 40,7 ° siedenden Äthylbromids kann man zweifellos das Äthylbenzol leichter und bequemer gewinnen, als durch die Anwendung von Äthylchlorid, welches bei 11 ° siedet, bei gewöhnlicher Temperatur also gasförmig ist. Folgende Darstellungsweise giebt die beste Ausbeute.

Reines, wasserfreies Äthylbromid wird mit einem Überschusse von reinem, sorgfältig entwässertem Benzol in einem völlig trockenen, mit einem hohen Steigrohre versehenen Kolben gemischt und nach und nach (in etwa fünf Portionen) mit käuflichem Aluminiumchlorid (15 %) versetzt. Der Anfang der Reaktion, welchen man in einer lebhaften Gasentwicklung wahrnimmt, findet bereits in der Kälte statt. Nach einer mehrtägigen Einwirkung bei gewöhnlicher Temperatur wird das Gemenge im Wasserbade am Rückflusskühler erwärmt, bis keine merkliche Gasentwicklung mehr stattfindet. Nach Beendigung der Einwirkung wird das rotbraune Reaktionsprodukt zur Reinigung in Wasser gegossen, kräftig durchgeschüttelt und die oben aufschwimmende Kohlenwasserstoffschicht vom Waschwasser geschieden. Die über Chlor-

calcium getrocknete, ölige Flüssigkeit wird, nach Entfernung des grössten Teils des noch unzersetzten Benzols durch Destillation in einem Kolonnenapparate, der fraktionierten Destillation unterworfen. Nach sorgfältigem Fraktionieren siedet der stark lichtbrechende, ätherisch riechende Hauptteil zwischen 133—135°. Die Ausbeute des so erhaltenen Äthylbenzols ist 33 % der theoretischen. Als Nebenprodukt erhält man jedesmal einen Anteil, der um 180° siedet, und in geringerer Menge einen, der über 210° siedet. Die Menge des Äthylbenzols verhält sich zu derjenigen des ersten und zweiten Nebenprodukts wie 10 : 3 : 1.

Zuvörderst untersuchte ich die Einwirkung von Schwefelsäure auf das Äthylbenzol, um von der durch ihre Reaktionsfähigkeit ausgezeichneten Sulfonsäure zu weiteren Derivaten zu gelangen.

Ich schicke für jeden der untersuchten Körper diejenige Konstitutionsformel voraus, welche sich aus den später folgenden Untersuchungen als die richtige herausstellte.

p. Äthylbenzolsulfonsäure.

Tollens und Fittig[1]) stellten durch Lösen des nach der Fittig'schen Synthese dargestellten Äthylbenzols in gelinde erwärmter rauchender Schwefelsäure eine Sulfonsäure dar, von der sie das Barium- und Calciumsalz beschrieben. Chrustschow[2]) erhielt durch Lösen von Äthylbenzol in rauchender Schwefelsäure vorwiegend ebenfalls nur eine Sulfonsäure, untergeordnet in sehr geringer Menge erhielt er eine zweite Sulfonsäure, welche er durch das löslichere Kaliumsalz von dem schwerer löslichen Kaliumsalze der ersteren Sulfonsäure trennte. Beiden Angaben fehlt jedoch die Konstitutionsbestimmung.

Das Äthylbenzol löst sich in kalter konzentrierter Schwefelsäure sehr schwer, in warmer und namentlich in rauchender Schwefelsäure löst es sich ungemein leicht auf. Um die gleichzeitige Bildung zweier Sulfonsäuren zu vermeiden, war ich bestrebt, die Bedingungen zu finden, unter welchen nur eine Sulfonsäure entsteht. Folgendes Verfahren ergiebt die p. Sulfonsäure[3]) allein, so dass keine Trennung von Isomeren erforderlich ist.

---

[1]) Ann. 131, 310.
[2]) Ber. 7, 1165.
[3]) cf. Konstitution.

Man erhitzt das Äthylbenzol bis zum Sieden und lässt allmählich ein gleiches Volumen konzentrierter Schwefelsäure unter gutem Durchschütteln einwirken. Die so erhaltene kalte, weingelbe, ölige Flüssigkeit wird vorsichtig mit wenig eiskaltem Wasser versetzt, und alsbald erstarrt die ganze Masse zu einem farblosen Krystallbrei, der durch wiederholtes Absaugen von der anhaftenden Flüssigkeit befreit wird. Die beim Absaugen erhaltene klare Flüssigkeit wurde ebenfalls auf etwas vorhandene Sulfonsäure geprüft, indem man eine Probe mit Bariumkarbonat sättigte, das gebildete Bariumsulfat abfiltrierte und das Filtrat eindampfte. Das Filtrat lieferte ausschliesslich einen kleinen Rest desselben sulfonsauren Bariums, welches durch Sättigen der festen Säure mit Bariumkarbonat entstand.

Die p. Äthylbenzolsulfonsäure bildet farblose, lange, an der Luft zerfliessliche Nadeln, die sich zu fächerartigen Aggregaten vereinigen. Sie hat einen herben Geschmack und stark saure Reaktion; in Wasser löst sie sich sehr leicht auf.

Salze der p. Äthylbenzolsulfonsäure.

Das Bariumsalz: $\left(C_6H_4 \begin{matrix} C_2H_5 \\ SO_3 \end{matrix}\right)_2 Ba + H_2O.$

Die oben erhaltene Krystallmasse der Sulfonsäure wird in Wasser gelöst und mit geschlämmtem Bariumkarbonat zuletzt unter Kochen gesättigt. Beim Filtrieren der heissen, verdünnten Lösung scheidet sich allmählich beim Erkalten das schön krystallisierende Bariumsalz ab. Es löst sich in kaltem Wasser schwer, in heissem viel leichter auf. Aus der heissen Lösung krystallisiert es ungemein leicht in gut ausgebildeten, farblosen, seideglänzenden, über 1 cm langen Nadeln aus, die sich zu Büscheln vereinigen.

Analyse: 1,5 g des lufttrockenen Salzes verloren auf 160° erhitzt 0,051 g H_2O.
1,449 g des bei 160° getrockneten Salzes gaben 0,667 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:	
27,02 %	27,07 %	Ba.
3,43 %	3,40 %	H_2O.

Das Calciumsalz: $\left(C_6H_4 \begin{matrix} C_2H_5 \\ SO_3 \end{matrix}\right)_2Ca.$

Das Calciumsalz wurde durch vorsichtiges Neutralisieren der freien Säure mit Calciumkarbonat erhalten. Es bildet farblose, stark silberglänzende Schuppen, die sich fettig anfühlen. Das Salz enthält kein Krystallwasser und ist in kaltem Wasser löslicher als in heissem, so dass eine kaltgesättigte Lösung des Salzes beim Kochen Salzausscheidung zeigt.

Das Kupfersalz: $\left(C_6H_4 \begin{matrix} C_2H_5 \\ SO_3 \end{matrix}\right)_2Cu + 4^1/_2\, H_2O.$

Das Salz wurde aus dem Bariumsalze durch genaues Ausfällen des Bariums mit der äquivalenten Menge Kupfersulfat dargestellt. Es krystallisiert aus der konzentrierten Lösung in hellblauen, glänzenden Blättern, die in Wasser leicht löslich sind. Sein Krystallwasser verliert es erst bei 170°, wobei es weiss wird; über 170° erhitzt, zersetzt es sich.

1,1720 g des lufttrockenen Salzes verloren auf 170° erhitzt 0,1855 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
H_2O	15,76 %	15,83 %.

Das Cadmiumsalz: $\left(C_6H_4 \begin{matrix} C_2H_5 \\ SO_3 \end{matrix}\right)_2Cd + 7\, H_2O.$

Das Salz wurde aus dem Bariumsalze durch Ausfällen des Bariums mit der äquivalenten Menge Cadmiumsulfat dargestellt. Es zeigt von den Salzen die schönste Krystallbildung, indem es in grossen, durchsichtigen, vierseitigen und stark glänzenden Krystallen von tafelartigem Habitus aus der stark eingeengten Lösung krystallisiert. Es ist in Wasser leicht löslich.

1,765 g des lufttrockenen Salzes verloren auf 150° erhitzt 0,352 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
H_2O	20,07 %	19,94 %.

Das Kaliumsalz: $\left(C_6H_4 \begin{matrix} C_2H_5 \\ SO_3 \end{matrix}\right)K + {}^1/_2\, H_2O.$

Das Salz wurde aus dem Bariumsalze durch genaues Ausfällen des Bariums mit Kaliumsulfat dargestellt. Es ist in Wasser leicht löslich, krystallisiert aus der stark konzentrierten Lösung

in farblosen, perlmutterglänzenden Blättern, die sich beim Erhitzen über 150 ° zersetzen.

1,458 g des lufttrockenen Salzes gaben bei 140 ° getrocknet 0,055 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
H_2O	3,86 %	3,77 %.

p. Äthylbenzolsulfamid: $\left(C_6H_4 \begin{matrix} C_2H_5 \\ SO_2 \end{matrix}\right) NH_2$.

Das reine Kaliumsalz wurde in völlig trockenem Zustande mit einer gleichen Menge Phosphorpentachlorid zusammengerieben, wobei sich das Äthylbenzolsulfonchlorid bildete. Die entstandene gelbe, schwere, ölige Masse wurde in konzentrierte Ammoniakflüssigkeit gegossen unter kräftigem Durchschütteln. Das so erhaltene, in Ammoniakwasser wenig lösliche Sulfamid wurde abfiltriert und in verdünntem Alkohol gelöst, woraus es in perlmutterartig glänzenden, flachen Prismen herauskrystallisierte. Aus konzentrierten Lösungen scheidet das Sulfamid sich leicht ölig ab und ist in Alkohol und Äther leicht, in Wasser sehr wenig löslich. Der Schmelzpunkt liegt konstant bei 109 °.

Konstitution der Äthylbenzolsulfonsäure und ihrer Derivate.

Um festzustellen, ob in dem durch Versetzen mit Eiswasser erhaltenen Krystallbrei nur eine oder mehr Sulfonsäuren enthalten seien, unterwarf ich die Lösung des Bariumsalzes einer sorgfältigen, fraktionierten Krystallisation, welche die Anwesenheit nur eines gleichartig krystallisierenden Salzes ermittelte. Weiter bestätigte sich das, als ich das zuerst auskrystallisierte Bariumsalz in das Kaliumsalz, ebenso die letzte, sechste Mutterlauge nach starkem Einengen in das Kaliumsalz verwandelte. Beide Salze waren leicht löslich in Wasser und krystallisierten gleichartig nach starkem Eindampfen; beide Salzantheile gaben Sulfamide, welche nach einmaligem Umkrystallisieren einen Schmelzpunkt von 109 ° zeigten, aus der Mutterlauge gewann ich wiederum dasselbe charakteristische Sulfamid. Nachdem so bewiesen war, dass nur eine Sulfonsäure vorlag, schritt ich zur Konstitutionsbestimmung derselben mittelst Oxydation in der Kalischmelze.

20 g des getrockneten und gepulverten Kaliumsalzes wurden mit der fünffachen Menge Ätzkali geschmolzen, indem das Kalium-

salz allmählich in das geschmolzene Ätzkali eingetragen wurde. Während des Erhitzens trennte sich die Schmelze in zwei Schichten, indem sich über einer dickflüssigen Masse ein bräunliches Öl, das Äthylphenolkalium, abschied. Das Erhitzen wurde fortgesetzt, bis eine homogene, dickflüssige Masse sich bildete. Die abgekühlte, mit wenig Wasser aufgenommene Schmelze wurde mit Salzsäure angesäuert, mit Äther wiederholt ausgeschüttelt und die ätherische Lösung der Oxysäure und des Äthylphenols mit kohlensaurem Ammonium behandelt, um die Säure vom Phenol zu trennen. Das Ammoniumsalz der Oxysäure wurde mit wenig Äther ausgewaschen, eingeengt, mit Salzsäure versetzt, die ausgeschiedene Säure von der anhaftenden Flüssigkeit abgesaugt, in heissem Wasser gelöst und mehrmals umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt der in platten Prismen krystallisierenden Säure war 210 °, die wässerige Lösung gab mit Eisenchlorid einen gelben, amorphen Niederschlag, der sich im Überschuss des Fällungsmittels wieder auflöste. Die Mutterlauge ergab wiederum Krystalle vom Schmelzpunkt 210 °. Mithin war die Anwesenheit der Paroxybenzoësäure erwiesen und somit die Konstitution der dargestellten Sulfonsäure und ihrer Derivate bestimmt, welche sämtlich zu der Gruppe C_2H_5 in Parastellung stehen.

Die von Tollens und Fittig dargestellte Sulfonsäure erweist sich als völlig identisch mit der von mir erhaltenen p. Äthylbenzolsulfonsäure; das von den Forschern untersuchte Bariumsalz verlor beim Trocknen auf 150 ° kein Wasser, das von mir dargestellte verlor jedoch immer nach stärkerem Erhitzen bis über 160 ° ein Molekül Wasser. Die von Chrustschow erhaltene Sulfonsäure, welche in überwiegender Menge entstand, ist ebenfalls die p. Äthylbenzolsulfonsäure.

p. Äthylphenol.

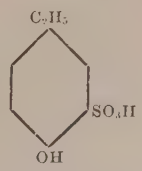
Beilstein und Kuhlberg [1]), Fittig und Kiesow [2]) stellten durch Schmelzen von rohem äthylbenzolsulfonsaurem Kalium mit Ätzkali ein festes Äthylphenol dar, ausserdem erhielten sie Spuren von einem flüssigen Äthylphenol. Die Konstitution wurde von ihnen nicht erforscht. Da ich reines p. äthylbenzolsulfonsaures Kalium hatte, so musste ich durch die Kalischmelze reines p. Äthylphenol erhalten. 300 g des reinen, getrock-

[1]) Ann. 156, 211.
[2]) Ann. 156, 251.

neten Kaliumsalzes wurden mit der dreifachen Menge Ätzkali so lange in einer Silberschale geschmolzen, bis sich die Schmelze in zwei deutliche Schichten trennte, von denen die obere, das p. Äthylphenolkalium, zweckmässig von der unteren, dickflüssigen Masse abgegossen wird. Nach Auflösung der Schmelze in Wasser und Übersättigung mit Salzsäure wurde sie wiederholt mit Äther ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung des p. Äthylphenols wurde durch Ammoniumkarbonat von der zugleich entstandenen Oxysäure getrennt, mit wenig Wasser ausgewaschen und über Chlorcalcium 24 Stunden lang getrocknet. Nachdem der Äther abdestilliert worden war, wurde das Reaktionsprodukt für sich destilliert. Fast alles ging bei einer Temperatur von 210—215 ° über. Das Destillat erstarrte alsbald völlig zu einer eisähnlichen Masse. Durch vorsichtiges Absaugen erhielt ich äusserst wenig Mutterlauge, welche besonders beim Hineinwerfen eines trockenen Krystalls wiederum erstarrte. Das trockene p. Äthylphenol krystallisiert in farblosen, feinen seideglänzenden, sehr langen hygroskopischen Nadeln, welche sich zu Büscheln vereinigen oder eisblumenähnliche Gebilde zeigen. Das über Schwefelsäure getrocknete Produkt siedet konstant bei 213—214 ° und zeigt einen Schmelzpunkt von 45—46 °, wobei es sich zu einer klaren, phenolartig riechenden, stark lichtbrechenden Flüssigkeit umwandelt. Mit Äther und Alkohol ist es in jedem Verhältnis mischbar, in Wasser ist es sehr wenig löslich. Die wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine violettgraue Färbung, mit Bromwasser einen gelblichen Niederschlag. Die Ausbeute an p. Äthylphenol betrug über 55 % der theoretischen. Das von Beilstein und Kuhlberg, Fittig und Kiesow gewonnene α-Äthylphenol stimmt wesentlich mit dem von mir erhaltenen p. Äthylphenol überein.

Das reine p. Äthylphenol beschloss ich zu sulfonieren, um durch das Zwischenglied der Sulfongruppe zu einem Dihydroxylderivat des Äthylbenzols zu gelangen.

p. Äthylphenol-m-sulfonsäure:



Beim Behandeln von gewöhnlichem Phenol mit konzentrierter Schwefelsäure entsteht bekanntlich in der Kälte die Orthosulfonsäure, bei längerem Erwärmen bei 100 ° die Parasulfonsäure. Um

zu untersuchen, ob auch das p. Äthylphenol beim Sulfonieren je nach der Temperatur zwei Isomeren liefert, wurde ein Teil der reinen p. Äthylphenolkrystalle unter Eiskühlung mit einem gleichen Volumen konzentrierter Schwefelsäure wiederholt durchgeschüttelt bis zur völligen Lösung, die eine goldgelbe Flüssigkeit darstellte. Sie wurde in Wasser gelöst, mit geschlämmtem Bariumkarbonat neutralisiert, und nach dem Abfiltrieren des Bariumsulfats gewann ich aus der eingeengten Lösung das in sechsseitigen, glänzenden Tafeln krystallisierende Bariumsalz. Die fraktionierte Krystallisation konstatierte die Anwesenheit nur eines Salzes.

Der andere Teil des p. Äthylphenols wurde mit konzentrierter Schwefelsäure auf dem Wasserbade erwärmt, die Lösung in das Bariumsalz übergeführt, welches jedoch dieselbe Krystallform und auch sonst genau dieselben Eigenschaften zeigte, wie das Salz der in der Kälte bereiteten Säure. Die freie Säure wurde aus dem Bariumsalze durch genaues Ausfällen des Bariums mit Schwefelsäure dargestellt. Sie bildet einen rötlichen, phenolartig riechenden Syrup von stark saurer Reaktion, der in Wasser leicht löslich ist. Sie giebt mit Eisenchlorid eine prachtvoll tiefblaue Färbung, die selbst bei sehr verdünnter Lösung auftritt, auf Zusatz starker Säuren jedoch verschwindet. Dieselbe Reaktion zeigen ihre Salze.

Salze der p. Äthylphenol-m-sulfonsäure.

Das Bariumsalz: $\left(C_6H_3\begin{cases}C_2H_5\\OH\\SO_3\end{cases}\right)_2Ba.$

Das Salz krystallisiert in farblosen, glänzenden, sechsseitigen, platten Tafeln, die in kaltem Wasser schwer, in heissem bedeutend leichter löslich sind. Die sehr schön ausgebildeten Krystalle enthalten kein Krystallwasser, zersetzen sich leicht unter Phenolgeruch schon bei 120 °, wobei sie sich bräunen. Mit neutraler Bleiacetatlösung giebt es einen weissen Niederschlag, der in Essigsäure löslich ist. Charakteristisch ist die Bildung eines unlöslichen, basischen Salzes beim Kochen mit Bariumhydrat.

1,372 g des lufttrockenen Salzes gaben 0,592 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:
Ba	25,42 %	25,38 %.

Das Kaliumsalz: $\left(C_6H_3\begin{cases}C_2H_5\\OH\\SO_3\end{cases}\right)K.$

Das Salz wurde erhalten durch vorsichtiges Neutralisieren der freien Phenolsulfonsäure mit Kaliumkarbonat. Es krystallisiert wasserfrei in feinen, seideglänzenden Nadeln, die sich netzartig vereinigen; in Wasser ist es leicht löslich und ist viel beständiger als das Bariumsalz.

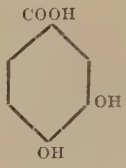
Das Calciumsalz.

Das Salz wurde durch Neutralisation der freien Phenolsulfonsäure mit kohlensaurem Kalk dargestellt. Es krystallisiert in farblosen, glänzenden Nadeln, die sich in Wasser leicht lösen und mit Eisenchlorid und Bleiacetat die oben erwähnten Reaktionen zeigen.

Konstitution der p. Äthylphenolsulfonsäure.

30 g des staubtrockenen Kaliumsalzes wurden durch Schmelzen mit der fünffachen Menge Ätzkali oxydiert. Es entstand ein gelblicher, blasiger Teig, der nach längerem Erhitzen und Umrühren sichtbar Wasserstoff entwickelte. Allmählich wurde die Masse dunkler, indem eine ölige Schicht oben aufschwamm, die nach längerem Erhitzen verschwand. Beim Abkühlen färbte sich die Masse schwarzbraun. Nach dem Ansäuern der Schmelze mit Salzsäure, Ausschütteln mit Äther, wurde die ätherische Lösung mit Ammoniumkarbonat durchgeschüttelt. Das nochmals mit Äther ausgewaschene Ammoniumsalz der Oxysäure wurde stark konzentriert, mit Salzsäure zersetzt und die freie Säure durch wiederholtes Ausschütteln mit Äther gewonnen. Nun wurde der Äther verdunstet, wobei schliesslich ein dunkler Krystallbrei resultierte. Derselbe wurde auf einer porösen Thonplatte getrocknet und in heissem Wasser gelöst, woraus die Säure in warzenähnlichen Gebilden herauskrystallisierte. Sie war in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter löslich; ihre wässerige Lösung gab mit Eisenchlorid eine stahlgrüne Färbung, welche auf Zusatz von wenig Soda blau, auf Zusatz von viel Soda bordeauxrot wurde. Mit neutralem Bleiacetat gab die Säure einen in Essigsäure löslichen Niederschlag. Ihr Ammonsalz gab mit Eisenvitriol

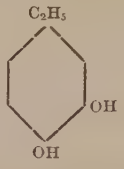
eine schön violette Färbung. Der Schmelzpunkt der reinen Säure lag bei 197—198 °. Es war also Protocatechusäure entstanden:



und die beim Sulfonieren des p. Äthylphenols gebildete Sulfonsäure ist deshalb die p. Äthylphenol-m-sulfonsäure.

In der Mutterlauge fand ich, nach Entfernung der Protocatechusäure mit Bleizucker und nach dem Ausfällen des Bleies durch Schwefelwasserstoff, kleine Mengen von Paroxybenzoësäure, die ich durch den Schmelzpunkt von 210 ° nachwies.

m. p. Dioxyäthylbenzol:



70 g des p. äthylphenol-m-sulfonsauren Kaliums wurden nur so lange mit der dreifachen Menge Ätzkali geschmolzen, bis die Masse sich in 2 deutliche Schichten trennte. Die mit Salzsäure angesäuerte Schmelze wurde mit Äther ausgeschüttelt, die ätherische Lösung mit Ammoniumkarbonat behandelt, mit wenig Wasser ausgewaschen, über Chlorcalcium getrocknet, von Äther befreit und destilliert. Die sorgfältig fraktionierte Destillation ergab zwei Anteile. Der erstere siedete zwischen 240—250 °, der andere Anteil, der sich rötlich färbte, siedete um 295 ° herum. Beide Anteile erstarrten selbst bei — 20 ° nicht und rochen phenolartig. Der erste Anteil war wenig löslich in Wasser, der zweite hingegen löste sich bedeutend leichter in Wasser. Die wässerige Lösung beider gab mit Eisenchlorid eine schön grüne Färbung, die auf Zusatz von Soda durch Blau in Bordeauxrot überging. Ich verwandelte die erste Fraktion in die Sulfonsäure, stellte das Bariumsalz dar, welches mit Eisenchlorid sich violett färbte. Beim stärkeren Eindampfen des Salzes begann sich die Lösung zu schwärzen, es trat ein starker Phenolgeruch auf, und es war nicht möglich, das Salz in Krystallen zu erhalten. Das pulverartige Salz zeigte einen niedrigeren Bariumgehalt als das p. äthylphenol-m-sulfonsaure Barium.

Die bei 295° siedende Fraktion konnte ich nicht in Krystallen erhalten, immer enstand ein rötlich gefärbter Syrup. Folgende Reaktionen: die leichte Löslichkeit in Wasser, die grüne Färbung der Lösung mit Eisenchlorid, die durch allmählichen Zusatz von Soda durch Blau in Bordeauxrot übergehende Färbung, vor allem die bei der Oxydation resultierende Protocatechusäure, wiesen auf das Vorhandensein des m. p. Dioxyäthylbenzols hin.

Der Anteil, welcher zwischen 240 –250° überging, war jedenfalls ein Gemenge von Dioxy- und Oxyäthylbenzol, worauf die bei der Oxydation entstehende Paroxybenzoësäure hindeutete.

Nachdem ich die hier beschriebenen Paraderivate des Äthylbenzols durch Ausgehen von der p. Äthylbenzolsulfonsäure erhalten hatte, versuchte ich nun, die analogen Verbindungen der Meta- und Orthoreihe auf indirektem Wege zu gewinnen. Zu diesem Zwecke zog ich die Bromäthylbenzole und ihre Sulfonsäuren in den Kreis der Untersuchung, indem ich erwartete, dass es gelingen würde, durch Entbromen der Salze die Meta- resp. Orthoderivate zu gewinnen.

Bromäthylbenzole.

Fittig und König[1]) erhielten durch Bromieren des Äthylbenzols ein bei 199° siedendes Bromäthylbenzol; Aschenbrandt[2]) gewann aus p. Dibrombenzol, Äthyljodid und Natrium (als Nebenprodukt von der Bereitung des Diäthylbenzols) ein bei 204° siedendes Bromäthylbenzol; Schramm[3]) wies nach, dass beim Bromieren des Äthylbenzols stets ein Gemenge von p. und o. Bromäthylbenzol entsteht.

Ich liess im Dunklen 400 g reines Äthylbenzol, 600 g Brom und 10 g Jod auf einander einwirken, indem ich das Brom tropfenweise unter Umschütteln zu dem jodhaltigen Äthylbenzol hinzufügte, welches durch Eis gekühlt wurde. Das tiefbraun gefärbte Reaktionsprodukt wurde mit verdünnter Natronlauge, hierauf mit Wasser gut ausgewaschen, mit Wasserdämpfen übergetrieben, von Wasser befreit und destilliert. Nachdem geringe Mengen von unzersetztem Äthylbenzol übergegangen waren, stieg das Thermometer rasch auf 199°, und bis 204° war die Hauptmenge des

---

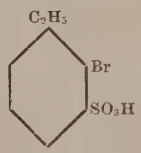
[1]) Ann. 144, 282.
[2]) Ann. 216, 222.
[3]) Ber. 18, 1272.

farblosen, stark lichtbrechenden und anisartig riechenden Produkts überdestilliert. Um zunächt die Anwesenheit von p. Bromäthylbenzol zu konstatieren, oxydierte ich 30 g des Rohprodukts mit Kaliumpermanganat (80 g im Liter). Nach vielstündigem Kochen bis zur Entfärbung der Flüssigkeit wurde der Manganniederschlag abfiltriert, das Filtrat eingeengt, mit Salzsäure angesäuert und zur Trockne verdampft. Der erhaltene Krystallbrei wurde mit Äther ausgeschüttelt, die ätherische Lösung verdunstet und der Rückstand aus Alkohol vorsichtig auskrystallisiert. Die nadelartigen Krystalle schmolzen bei 248 — 249 °, mithin war p. Brombenzoësäure vorhanden. Die Mutterlauge wurde von Alkohol befreit, der Rückstand mit Calciumkarbonat neutralisiert, das entstandene Calciumsalz mit Salzsäure versetzt und die Säure in Wasser umkrystallisiert. Es resultierten wesentlich Nadeln, die nach dem Umkrystallisieren bei 147 ° schmolzen, also war o. Brombenzoësäure da.

Bromäthylbenzolsulfonsäuren.

Um das Gemenge der Bromäthylbenzole zu trennen, wandte ich folgenden Weg an. Das bromierte Äthylbenzol wurde bis zum Sieden erhitzt und mit rauchender Schwefelsäure allmählich versetzt unter Umschütteln bis zur völligen Lösung. Das durch eiskaltes Wasser abgeschiedene Sulfonsäuregemenge wurde in Wasser gelöst und mit Bariumkarbonat neutralisiert. Nach dem Abfiltrieren des Bariumsulfats wurde das gelblich gefärbte Filtrat vorsichtig eingedampft und einer sorgfältigen, fraktionierten Krystallisation unterworfen. Ich erhielt zwei [1]) verschiedene Salze, deren Konstitution ich gleich angebe.

Derivate der o. Bromäthylbenzol-m-sulfonsäure.



Das Bariumsalz: $\left(C_6H_3\begin{cases}C_2H_5\\Br\\SO_3\end{cases}\right)_2Ba + 3H_2O.$

Das Salz krystallisiert zuerst aus der heissen, mässig eingedampften Salzlösung in grossen, farblosen, glänzenden Tafeln,

[1]) cf. Konstitution.

die in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter löslich sind. Es entsteht in viel geringerer Menge als das zweite Bariumsalz.

a) 0,9145 g Salz gaben beim Trocknen auf 160 ° . . . . . 0,0685 g H_2O,
0,8460 g des bei 160 ° getrockneten Salzes gaben . . . . . 0,2965 g $BaSO_4$,
b) 1,103 g Salz gaben auf 160 ° erhitzt. . 0,081 g H_2O,
1,022 g des bei 160 ° getrockneten Salzes gaben . . . . . 0,565 g Ag Br.

	Berechnet:	Gefunden:	
H_2O	7,51 %,	7,49 %	7,34 %,
Ba	20,60 %,	20,61 %	
Br	24,06 %,		23,53 %.
		a.	b.

Das Kaliumsalz: $\left(C_6H_3\begin{cases}C_2H_5\\Br\\SO_3\end{cases}\right)K + {}^1/_2\,H_2O.$

Das Salz wurde durch genaues Ausfällen des Bariums mit Kaliumsulfat aus dem Bariumsalze dargestellt. Es krystallisiert in farblosen, glänzenden Blättern, die in Wasser leicht löslich sind.

0,422 g Salz gaben beim Trocknen auf 140 ° 0,0125 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
H_2O 2,89 %	2,96 %.

o. Bromäthylbenzol-m-sulfamid.

Das staubtrockene Kaliumsalz wurde mit Phosphorpentachlorid zusammengerieben, die ölige Masse mit konzentrierter Ammoniakflüssigkeit durchgeschüttelt und aus verdünntem Alkohol mehrmals bis zum konstanten Schmelzpunkt umkrystallisiert. Die glänzenden Prismen schmelzen bei 104—105 °.

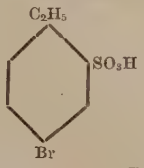
o. Bromäthylbenzol.

Das trockene, reine Kaliumsalz wurde in einem zugeschmolzenen Rohre mit konzentrierter Salzsäure 4 Stunden lang bei 200 ° überhitzt. Das abgespaltene ölige Reaktionsprodukt wurde mit verdünnter Natronlauge und Wasser gewaschen, getrocknet und in einem langhalsigen Fraktionierkolben destilliert. Der Siedepunkt des o. Bromäthylbenzols liegt bei 200 ° [1]. Das

[1]) Quecksilberfaden ganz in Dampf.

süsslich riechende, stark lichtbrechende, farblose Öl erstarrt nicht bei — 20° und giebt, mit Salpeterschwefelsäure behandelt, ein gelbes, moschusartig riechendes Öl.

Derivate der p. Bromäthyl-o-sulfonsäure.



Das Bariumsalz: $\left(C_6H_3\begin{cases}C_2H_5\\SO_3\\Br\end{cases}\right)_2Ba + 4\,H_2O.$

Die fraktionierte Krystallisation der oben gewonnenen Bariumsalze lieferte ausser der ersten Fraktion, dem o-bromäthyl-m-sulfonsauren Barium, welches in geringer Menge entstand, eine zweite Fraktion, das p-bromäthyl-o-sulfonsaure Barium, welches vorwiegend gebildet wurde. Dieses Salz krystallisiert in grossen, warzenähnlichen Gebilden und ist in Wasser bedeutend leichter löslich als das primäre Salz.

0,840 g Salz gaben bei 160° getrocknet 0,080 g H_2O; 0,760 g des bei 160° getrockneten Salzes gaben 0,2705 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:
H_2O	9,77 %	9,52 %
Ba	20,60 %	20,93 %.

Das Kaliumsalz: $\left(C_6H_3\begin{cases}C_2H_5\\SO_3\\Br\end{cases}\right)K + H_2O.$

Das Salz wurde aus dem Bariumsalze durch Umsetzung mittelst der äquivalenten Menge Kaliumsulfat bereitet. Es ist leicht löslich und krystallisiert in Schuppen, die zu Warzen anschliessen.

1,11 g Salz gaben bei 140° getrocknet 0,0615 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
H_2O	5,61 %	5,54 %.

p. Bromäthylbenzol-o-sulfamid.

Das Derivat wurde aus dem Kaliumsalze dargestellt. Es krystallisiert prächtig in grossen, perlmutterglänzenden Blättern aus verdünntem Alkohol und schmilzt bei 123—124°.

p. Bromäthylbenzol.

Das aus dem p. bromäthylbenzol-o-sulfonsauren Kalium durch Überhitzen mit Salzsäure bereitete Reaktionsprodukt wurde gereinigt. Das p. Bromäthylbenzol siedet konstant bei 204° [1]), riecht angenehm anisartig, ist farblos, stark lichtbrechend und erstarrt nicht bei — 20°. Das mittelst Salpeterschwefelsäure hergestellte Nitroderivat ist ein gelbes Öl. Das p. Bromäthylbenzol erhielt ich auch, indem ich Brom auf eine Lösung des p. äthylbenzol-sulfonsauren Kaliums 24 Stunden einwirken liess. Das Brom eliminierte hierbei die Sulfongruppe, ohne jedoch das bromäthylbenzol-sulfonsaure Salz zu bilden.

Bei der Bereitung des Monobromäthylbenzols durch Bromieren des Äthylbenzols erhielt ich als Nebenprodukt eine kleine Menge eines um 250° siedenden, unangenehm riechenden Öls, welches voraussichtlich ein Dibromäthylbenzol-Gemenge war.

Konstitution der beiden Bromäthylbenzolsulfonsäuren.

Beim Bromieren von Äthylbenzol erhält man, wie vorher gezeigt, o. und p. Bromäthylbenzol, welche beim Sulfonieren unter den angegebenen Bedingungen zwei ganz verschiedene Sulfonsäuren geben. Um die Konstitution derselben zu ermitteln und zu den o. resp. m. Äthylbenzolsulfonsäuren zu gelangen, entbromte ich die Ammoniumsalze der beiden Säuren.

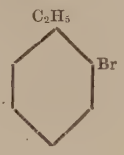
Die mit konzentrierter Ammoniakflüssigkeit vermischten Ammonsalze der beiden Säuren wurden mit einem Überschusse von Zinkstaub versetzt und unter häufigem Durchschütteln mehrere Wochen lang der Einwirkung des nascierenden Wasserstoffs überlassen. Nach Verlauf dieser Zeit wurden die Salze samt dem Zink und Zinkoxyd zur Trockne eingedampft, mit heissem Wasser aufgenommen, filtriert und das eingedampfte Filtrat mit Ätzbaryt bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruchs gekocht. Nachdem der Überschuss an Baryt durch Einleiten von Kohlensäure in die heisse Lösung entfernt worden war, wurde das entbromte Bariumsalz mehrmals umkrystallisiert und durch Umsetzen mit Kaliumsulfat in das entbromte Kaliumsalz verwandelt. Das auf diese Weise behandelte, zuerst gewonnene, in geringerer Menge ent-

[1]) Quecksilberfaden ganz in Dampf.

standene Salz der Bromäthylbenzolsulfonsäure ergab ein entbromtes Kaliumsalz, welches in der Kalischmelze durch Oxydation der Hauptsache nach m. Oxybenzoësäure lieferte. Die von Spuren Salicylsäure durch Digerieren mit Chloroform befreite Säure krystallisierte aus heissem Wasser in Warzen, die mit Eisenchlorid keine Färbung zeigten und bei 199—200 ° schmolzen.

Das zweite, vorwiegend gebildete Salz gab nach dem Entbromen ein Kaliumsalz, welches durch Oxydation in der Kalischmelze nur Salicylsäure lieferte. Die Säure krystallisiere in Nadeln, die bei 155 ° schmolzen und mit Eisenchlorid die charakteristisch violette Färbung zeigten.

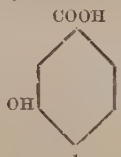
Beim Bromieren des Äthylbenzols erhielt ich:



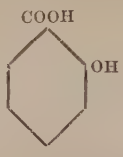
1

2

Bei der Oxydation der entbromten Sulfonsäuren erhielt ich:

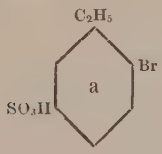


1

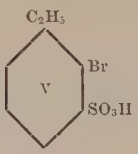


2

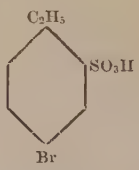
Mithin ist die Konstitution der dargestellten Bromäthylbenzolsulfonsäuren:



oder



und



1 2

o. Bromäthylbenzol-m-sulfonsäure. p. Bromäthylbenzol-o-sulfonsäure.

o. Äthylbenzolsulfonsäure.

Das durch Entbromung der p. Bromäthylbenzol-o-sulfonsäure gewonnene Bariumsalz der o. Athylbenzolsulfonsäure wurde mit Schwefelsäure vom Barium befreit, die farblose, wässerige Lösung der freien Säure wurde konzentriert und über Schwefelsäure mehrere Tage stehen gelassen.

Die Sulfonsäure bildet alsdann Blättchen, die sehr zerfliesslich sind.

Derivate der o. Äthylbenzolsulfonsäure.

Das Bariumsalz: $\left(C_6H_4 \begin{matrix} C_2H_5 \\ SO_3 \end{matrix}\right)_2 Ba + H_2O.$

Das Salz bildet feine Blättchen, die in Wasser viel leichter löslich sind als das Bariumsalz der p. Äthylbenzolsulfonsäure.

0,820 g Salz gaben 0,030 g H_2O beim Trocknen auf 160 °.

0,790 g des bei 160 ° getrockneten Salzes gaben 0,3625 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:
H_2O	3,43 %	3,66 %,
Ba	27,02 %	26,98 %.

Das Cadmiumsalz: $\left(C_6H_4 \begin{matrix} C_2H_5 \\ SO_3 \end{matrix}\right)_2 Cd.$

Das Salz wurde durch vorsichtiges Umsetzen des Bariumsalzes mit Cadmiumsulfat gewonnen. Es krystallisiert sehr schön in sehr langen, silberglänzenden, farblosen Nadeln, die in Wasser mit Leichtigkeit sich auflösen. Das exsikkatortrockene Salz verliert bei 140 ° kein Krystallwasser.

Das Kaliumsalz: $\left(C_6H_4 \begin{matrix} C_2H_5 \\ SO_3 \end{matrix}\right) K + H_2O.$

Das Salz wurde aus dem Bariumsalze durch genaues Ausfällen des Bariums mittelst der äquivalenten Menge Kaliumsulfat dargestellt. Es krystallisiert in glänzenden Schuppen, welche in Wasser leicht löslich sind.

0,3155 g Salz gaben 0,0240 g H_2O beim Trocknen auf 140 °.

	Berechnet:	Gefunden:
H_2O	7,44 %	7,61 %.

o. Äthylbenzolsulfamid.

Dasselbe wurde aus dem scharf getrockneten Kaliumsalze bereitet. Es krystallisiert aus verdünntem Alkohol in glänzenden Blättchen, welche bei 99—100 ° schmelzen. [1])

o. Äthylphenol.

Beilstein und Kuhlberg [2]) stellten durch Schmelzen von rohem, äthylbenzolsulfonsaurem Kalium mit Ätzkali zwei isomere

[1]) Cf. Chrustschow, B. 7, 1165.

[2]) Ann. 156, 211.

Phenole dar, deren Konstitution sie jedoch nicht ermittelten. Das Hauptprodukt bestand in festem Phenol, welches, wie oben gezeigt, p. Äthylphenol ist, als Nebenprodukt entstand in sehr geringer Menge ein flüssiges Phenol. Sigel [1]) fand in dem Öl der Arnica montana ein flüssiges Äthylphenol. Hlasiwetz [2]) erhielt bei der Destillation von phloretinsaurem Barium mit Kalk ein flüssiges Äthylphenol, welches er Phlorol nannte. Ciamician [3]) stellte durch Destillation von Ammoniakgummiharz mit Zinkstaub ein flüssiges Äthylphenol dar, welches in der Kalischmelze Salicylsäure gab. Suida und Plohn [4]) gewannen durch Diazotieren des rohen Amidoäthylbenzols ein flüssiges Äthylphenol, welches durch Oxydation Salicylsäure lieferte. Endlich erhielten Errera [5]) und Auer [6]) durch Kochen von einem Teil Äthylalkohol, zwei Teilen Phenol und sechs Teilen Zinkchlorid unter Druck ein flüssiges Äthylphenol, über dessen Konstitution sie jedoch uneinig waren.

Alle Angaben der erwähnten Forscher differieren mehr oder weniger von einander in Bezug auf den Siedepunkt, so dass man die Identität der Verbindung nicht ersehen kann. Um den genauen Siedepunkt und die Eigenschaften definitiv zu ermitteln, stellte ich mir die Aufgabe, das Orthoäthylphenol nach zwei Methoden rein darzustellen.

Erste Methode.

100 g reines, o. äthylbenzolsulfonsaures Kalium wurden, wie beim p. Äthylphenol angegeben, mit Kaliumhydrat in einer Silberschale geschmolzen. Das mit Salzsäure abgeschiedene, von Äther aufgenommene und durch Schütteln mit Ammoniumkarbonat von gebildeter Oxysäure befreite Reactionsprodukt würde nach dem Trocknen über Chlorcalcium und Abdestillieren des Äthers sorgfältig für sich fraktioniert. Das so erhaltene reine Orthoäthylphenol siedet konstant bei 209—210 °, ist eine farblose, stark lichtbrechende, phenolartig riechende Flüssigkeit [7]), welche in

[1]) Ann. 170, 345.
[2]) Ann. 102, 166.
[3]) Ber. 12, 1658.
[4]) B. 13, 1871.
[5]) Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie 1884, 1005.
[6]) B. 17, 670.
[7]) Erstarrt nicht bei — 20 °.

Wasser sehr schwer löslich, mit Alkohol und Äther in jedem Verhältnisse mischbar ist. Die verdünnte alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid eine blaugrüne Färbung, mit Brom einen voluminösen gelblichen Niederschlag.

Zweite Methode.

Suida und Plohn[1]) erhielten beim Diazotieren des rohen Amidoäthylphenols nur das o. Äthylphenol; es wurde offenbar bei dieser Reaktion das p. Amidoäthylbenzol zerstört, da kein p. Äthylphenol gebildet wurde.

Ich beschloss, auch durch die Diazoreaktion das o. Äthylphenol darzustellen. Durch Eis gekühltes Äthylbenzol wurde mit einem Gemisch von zwei Volumen rauchender und einem Volumen roher Salpetersäure übergossen und so lange durchgeschüttelt, bis eine Probe des tiefrotbraunen Öles sogleich in Wasser untersank. Das von der sauren Flüssigkeit geschiedene Nitroäthylbenzol wurde mit Soda, dann mit Wasser gewaschen, nochmals mit Wasser gereinigt, über Chlorcalcium getrocknet und destilliert. Der Hauptanteil, nach Beilstein und Kuhlberg[2]) ein Gemenge von o. und p. Nitroäthylbenzol, siedete zwischen 225—245 °. Das Gemisch wurde mit Zinn und Salzsäure in Amidoäthylbenzol übergeführt. Nachdem die salzsaure Lösung alkalisch gemacht worden war, wurde das rohe Äthylanilin durch Wasserdämpfe abgetrieben. Das von Wasser befreite rohe Amidoäthylbenzol wurde getrocknet und destilliert, wobei fast alles von 209—215 ° überging. Das so erhaltene Amidoäthylbenzol-Gemisch wurde mit verdünnter Schwefelsäure bis zur sauren Reaktion behandelt, die Lösung unter Eiskühlung mit der berechneten Menge in Wasser gelösten Kaliumnitrit allmählich versetzt und einige Zeit sich selbst überlassen. Die gewonnene Diazoverbindung wurde bis zum Aufhören der Stickstoffentwicklung durch gelindes Erwärmen zersetzt.

Das so erhaltene rotbraune Reaktionsprodukt wurde mit Wasserdämpfen übergetrieben, das Phenol abgehoben, mit verdünnter Ammoniumkarbonatlösung[3]) aufgenommen und mit Äther

---

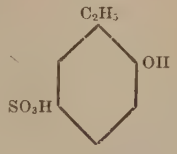
[1]) B. 13, 1871.

[2]) Ann. 156, 206.

[3]) Diese Massregel dient zur Entfernung des beim Diazotieren stets auftretenden Nitrophenols, auch wenn man mit der genau berechneten Menge Kaliumnitrit operiert. Suida und Plohn unterliessen diese Massregel, erhielten

ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen wurde der Äther abdestilliert und alsdann erhielt ich beim Fraktionieren ein völlig mit dem nach der ersten Methode dargestellten Phenol identisches o. Äthylphenol. Durch Oxydation in der Kalischmelze entstand nur Salicylsäure, mithin lag ganz reines o. Äthylphenol vor.

o. Äthylphenol-m-sulfonsäure:



Reines o. Äthylphenol vom Siedepunkte 209—210 ° wurde auf dem Wasserbade erwärmt und mit konzentrierter Schwefelsäure unter Umschütteln bis zur völligen Lösung versetzt. Die entstandene Sulfonsäure wurde mit Bariumkarbonat in das Bariumsalz umgewandelt, wobei nur ein Salz gebildet wurde.

Das Bariumsalz: $\left(C_6H_3 \begin{cases} C_2H_5 \\ OH \\ SO_3 \end{cases} \right)_2 Ba.$

Das Salz krystallisiert in Blättchen ohne Krystallwasser. Die Lösung des Salzes giebt mit überschüssigem Barytwasser keinen Niederschlag (Unterschied vom p. Phenol); mit neutraler Bleiacetatlösung, mit Kupfervitriol entstehen voluminöse Niederschläge, ammoniakalische Höllensteinlösung wird beim Erwärmen mit dem Bariumsalze reduziert. Mit Eisenchlorid giebt die Salzlösung eine schöne blaue Färbung. Das Salz zersetzt sich nicht beim Erhitzen auf 150 °.

	Berechnet:	Gefunden:
Ba	25,42 %	25,48 %.

Das Kaliumsalz: $\left(C_6H_3 \begin{cases} C_2H_5 \\ OH \\ SO_3 \end{cases} \right) K.$

Das aus dem Bariumsalze gewonnene Kaliumsalz durch Ausfällen des Bariums mit der äquivalenten Menge Kaliumsulfat bildet

---

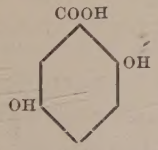
daher ein Gemenge von o. Äthylphenol und Nitro-o-Äthylphenol. Sie erklären das Vorhandensein dieses Nitroprodukts dadurch, dass bei der Nitrierung des Äthylbenzols auch Dinitroäthylbenzol entsteht, welches bei der Reduktion in ein Nitroamidoäthylbenzol und bei der Oxydation in ein Nitroäthylphenol umgewandelt werden soll. Dieser Auffassung steht die Thatsache entgegen, dass auch beim Diazotieren mit ganz reinem Material stets das Nitrophenol entsteht.

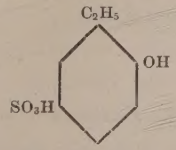
Schuppen, die in Wasser leicht löslich sind und kein Krystallwasser enthalten. Mit Eisenchlorid giebt die Salzlösung die oben erwähnte Reaktion.

Konstitution der o. Äthylphenolsulfonsäure.

Das trockne Kaliumsalz wurde in der Kalischmelze oxydiert, bis die homogen dickflüssig gewordene Masse sich dunkel färbte. Die mit Salzsäure versetzte Schmelze wurde mit Äther ausgeschüttelt, die ätherische Lösung mit Ammoniumkarbonat behandelt und das so erhaltene Ammoniumsalz der gesuchten Säure bis zur Trockne eingedampft. Alsdann wurde das Ammoniumsalz angesäuert, mit Äther ausgeschüttelt und die ätherische Lösung verdunstet. Ich erhielt auf diese Weise ein Gemenge einer in filzartigen Nadeln krystallisierenden Säure und einer in Warzen sich ausscheidenden Substanz. Da ich Salicylsäure durch die Eisenchloridreaktion in einer Probe nachwies, so trennte ich dieselbe durch langes Digerieren der Masse mit Chloroform. Aus der Chloroformlösung gewann ich alsdann die Salicylsäure in schönen Nadeln, die bei 155° schmolzen und die charakteristische Eisenchloridreakton zeigten.

Die in Chloroform unlösliche Masse wurde aus wenig heissem Wasser in prismatischen Krystallen erhalten, welche nach dem Umkrystallisieren konstant bei 196° schmolzen. Die wässerige Lösung der Salze färbte Eisenchlorid blau. Es war also das Vorhandensein der Oxysalicylsäure (Hydrochinonkarbonsäure) erwiesen, und die unter den oben angegebenen Bedingungen dargestellte Sulfonsäure ist die o. Äthylphenol-m-sulfonsäure





Derivate der m. Äthylbenzolsulfonsäure.

Das Bariumsalz: $\left(C_6H_4 \begin{matrix} C_2H_5 \\ SO_3 \end{matrix}\right)_2 Ba + 2\,H_2O.$

Das durch Entbromung der o. Bromäthylbenzol-m-sulfonsäure dargestellte Salz bildet Warzen, die in Wasser leicht löslich sind.

0,683 g Salz gaben beim Trocknen auf 160° 0,045 g H_2O.
0,638 g des bei 160° getrockneten Salzes gaben 0,291 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:
H_2O	6,63 %	6,59 %
Ba	27,02 %	26,82 %.

Das Kaliumsalz: $\left(C_6H_4 \begin{matrix} C_2H_5 \\ SO_3 \end{matrix}\right)K + H_2O$.

Das aus dem Bariumsalze bereitete Kaliumsalz krystallisiert in glänzenden Blättchen, die in Wasser sich mit Leichtigkeit auflösen.

0,665 g Kaliumsalz gaben beim Erhitzen auf 140° 0,049 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
H_2O	7,44 %	7,37 %.

m. Äthylbenzolsulfamid.

Das aus dem Kaliumsalze dargestellte Sulfamid krystallisiert in Blättchen, welche nach wiederholtem Umkrystallisieren bei 85—86° schmelzen.

m. Äthylphenol.

Durch Schmelzen des entbromten o. bromäthylbenzol-m-sulfonsauren Kaliums mit Ätzkali erhielt ich das m. Äthylphenol.

Das sorgfältig fraktionierte Reaktionsprodukt ist flüssig, erstarrt nicht bei — 20°, siedet in einem langhalsigen Siedekolben bei 202—204°. Es zeigt die Eigenschaften des Phenols: es riecht phenolartig, ist in Wasser schwer löslich, mit Alkohol und Äther in jedem Verhältnisse mischbar, mit Eisenchlorid giebt die alkoholische Lösung eine violettgraue Färbung, mit Bromwasser einen gelblichen Niederschlag.

Ich löste das m. Äthylphenol in der Wärme in konzentrierter Schwefelsäure und bereitete mir durch Sättigen der entstandenen Sulfonsäure mit Bariumkarbonat das sulfonsaure Bariumsalz, um zu untersuchen, wie sich dasselbe beim Kochen mit überschüssiger Bariumhydratlösung verhält.

m. Äthylphenolsulfonsaures Barium: $\left(C_6H_3 \begin{matrix} C_2H_5 \\ OH \\ SO_3 \end{matrix}\right)_2Ba$.

Das Salz konnte nicht gut krystallisiert erhalten werden, da es sich immer pulverförmig abschied. Das Salz ist in Wasser

nicht leicht löslich, die Lösung giebt mit Eisenchlorid eine schön violette Färbung, mit neutraler Bleiacetatlösung einen weissen Niederschlag, mit überschüssigem Bariumhydrat gekocht giebt das Salz keine Reaktion.

Man kann das feste p. Äthylphenol von den beiden flüssigen Isomeren, dem o. und m. Äthylphenol, leicht trennen, indem man das Gemenge auf dem Wasserbade mit konzentrierter Schwefelsäure erwärmt, die gebildeten Sulfonsäuren in die Bariumsalze umwandelt und die Lösung der drei Bariumsalze mit überschüssigem Ätzbaryt kocht. Alsdann scheidet sich das p. Äthylphenol in Form von basischem p. äthylphenol-m-sulfonsaurem Barium ab, während das Filtrat das o. und m. Äthylphenol enthält.

0,742 g des lufttrockenen m. äthylphenolsulfonsauren Bariums verloren auf 120 ° erhitzt kein Wasser und gaben 0,320 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:
Ba	25,42 %	25,36 %.

Vorliegende Arbeit wurde im Laboratorium der Universität Rostock ausgeführt.

Am Schlusse sei es mir gestattet, allen meinen hochverehrten Lehrern, besonders aber den Herren: Geh. Rat Prof. Dr. Loewig in Breslau, Prof. Dr. Finkener in Berlin und Prof. Dr. Jacobsen in Rostock für das mir stets gezeigte Wohlwollen während meiner Studienzeit meinen herzlichsten Dank auszusprechen.